

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 509 504**

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 12309**

(54) Support pour enregistrement magnétique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). G 11 B 5/68.

(22) Date de dépôt..... 13 juillet 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 13 juillet 1981, n° 109129/81.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 14-1-1983.

(71) Déposant : Société dite : SONY CORPORATION. — JP.

(72) Invention de : Yoshinobu Ninomiya et Masashi Somezawa.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,  
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

" Support pour enregistrement magnétique ".

La présente invention concerne un support pour enregistrement magnétique, plus particulièrement un support comportant une couche de revêtement, composée principalement d'une poudre magnétique aciculée et d'un liant, et présentant des propriétés améliorées.

De manière connue, un support d'enregistrement magnétique possède une couche de revêtement qui est formée d'un substrat non magnétique et qui consiste principalement en une poudre magnétique et un liant. Lorsqu'on envisage les caractéristiques magnétiques du support d'enregistrement magnétique, on considère qu'elles croissent à mesure que la concentration de la poudre magnétique dans la couche de revêtement magnétique est elle-même croissante. Cependant, dans la pratique, la couche de revêtement magnétique est considérée comme un matériau composite de liant, de poudre magnétique et ainsi de suite et qui doit présenter une certaine épaisseur. En conséquence, une valeur critique de concentration volumétrique de pigment existe pour laquelle l'épaisseur de la couche de revêtement magnétique prend une valeur maximale. Si la concentration du pigment excède cette concentration volumétrique critique, la force de liaison entre la poudre magnétique et le liant est généralement affaiblie. Si l'on utilise le support d'enregistrement magnétique

dans cet état pour un enregistrement ou une reproduction, la poudre magnétique risque de se séparer par pelage sous l'effet du contact avec une tête magnétique de transducteur ou avec des guides de ruban. La couche de revêtement magnétique peut également être endommagée ou séparée par pelage par une tête rotative ou un tambour d'enroulement rotatif. Le support ne peut donc plus être réutilisé.

Un liant traditionnel n'est pas suffisant pour la force de liaison avec la poudre magnétique et provoque une valeur critique de commutation en pigment inférieure jusqu'à 45 à 55 %.

Pour qu'un support d'enregistrement magnétique ait d'excellentes caractéristiques magnétiques et de transduction électro-magnétique, il est nécessaire que la poudre magnétique soit dispersée de manière homogène à l'intérieur de la couche de revêtement magnétique. Cependant, dans les supports d'enregistrement magnétique traditionnels, la dispersion de la poudre magnétique n'est pas nécessairement satisfaisante. Pour cette raison, il est connu d'utiliser un agent facilitant la dispersion, qui est adsorbé dans la poudre magnétique pour rendre sa surface lipophile. Ainsi, la capacité de dispersion de la poudre magnétique dans un solvant organique est augmentée et son orientation facilitée, ce qui donne un support d'enregistrement magnétique ayant d'excellentes qualités.

Le groupe lipophile d'un agent actif de surface utilisé comme agent de dispersion, dont un exemple typique est un groupe alkyle ayant de 7 à 21 atomes de carbone, possède cependant une basse énergie de tension superficielle et il produit des forces de liaison non satisfaisantes avec le liant. En conséquence, la concentration volumétrique critique de pigment pour laquelle l'épaisseur de la couche de revêtement magnétique devient maximale, est seulement de 45 à 55 %, c qui

n'est pas satisfaisant.

L'invention a pour but de réaliser un support d'enregistrement magnétique perfectionné dans lequel la couche de revêtement magnétique a une plus grande épaisseur et contient une haute concentration volumétrique en pigment.

Ce support doit présenter également une plus longue durée de service.

L'invention a pour objet un support d'enregistrement magnétique comprenant un substrat non magnétique et une couche de revêtement magnétique formée sur lui et composée principalement de poudre magnétique et d'un liant, support caractérisé en ce que le liant contient un composant liant et ayant, pour le composant-liant, une capacité d'adsorption, sur une surface spécifique de la poudre magnétique, supérieure à 1,5 milligrammes par mètre carré de surface de la poudre, mesurée dans une solution à 3 % en poids dans un solvant en méthyl-éthyl-cétone, la couche magnétique ayant une concentration volumétrique en pigment de la poudre magnétique comprise entre 60 et 75 %.

Dans les dessins annexés :

- la figure 1 est un graphique montrant la quantité adsorbée en fonction de la concentration en liant,
- la figure 2 montre la durabilité, c'est-à-dire le temps de conservation de bonne reproduction, en fonction de la concentration volumétrique en pigment.

La description ci-après se rapporte à un support d'enregistrement magnétique avec une couche de revêtement magnétique ayant une concentration volumétrique élevée en poudre magnétique.

Il a été constaté qu'un liant présentant une grande force de liaison est préférable pour accroître la concentration volumétrique en poudre magnétique. Conformément à l'invention, on obtient une concentration volu-

métrique en pigment d'environ 60 à 75 %, et la durabilité de la couche de revêtement magnétique est nettement améliorée, en utilisant un liant tel que la quantité de liant adsorbée dans la poudre magnétique ne soit pas inférieure à environ 1,5 milligrammes par mètre carré de surface de la poudre, dans une solution à 3 % en poids de méthyl-éthyl-cétone à 25°C.

La nature du liant qui peut être utilisé dans la présente invention n'est pas limitée, pourvu qu'il satisfasse aux conditions exprimées plus haut. Cependant, des exemples préférés de liant peuvent comprendre une résine polyuréthane thermoplastique, ou des groupes polyesters ou polyuréthane ayant des groupes hydrophiles tels qu'un groupe sulfonique et un groupe de sel sulfonique.

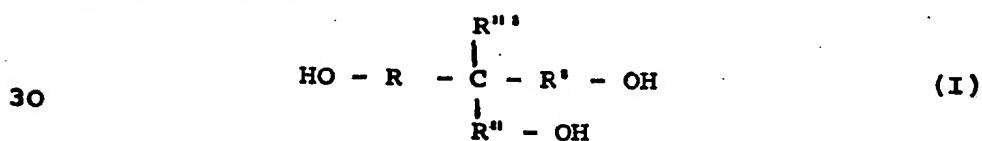
La résine polyuréthane thermoplastique telle que décrite ci-dessus peut contenir une longue chaîne diol ayant un poids moléculaire compris entre environ 500 et 3 000, un diisocyanate organique, une courte chaîne triol ayant un poids moléculaire de l'ordre d'environ 500 et, optionnellement, une courte chaîne diol de point moléculaire compris entre 50 et 500.

La longue chaîne diol à employer pour la résine polyuréthane thermoplastique a un poids moléculaire de l'ordre de 500 à 3 000, et elle peut comprendre, par exemple, un diol polyester ou polyéther, un polyéther-éther glycol ou analogue. Le diol polyester peut comprendre, par exemple, un diol polyester obtenu par réaction d'un acide dicarboxylique aliphatique, tel que l'acide succinique, acide adipique, sébacique, azélaïque ou analogue ; un acide dicarboxylique aromatique, tel que acide téréphtalique, isophtalique ou analogue ; un ester alcoolique bas, tel que ester méthylique ou éthylique de l'acide carboxylique, avec un diol alkane tel que éthylène-glycol, 1,4-butylène glycol, 1,3-propylène glycol, 1,6-hexane glycol, diéthylène glycol, néopentyl glycol et

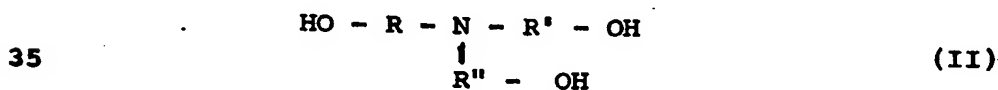
analogue, un polyalkylène glycol, tel que dipropylène glycol, ditriméthylène glycol, ou analogue, un addition d'oxyde déthylène ou de propylène, ou du disphenol A ou analogue, ou un mélange de ces produits, et un diol poly-  
 5 ester du type lactone, obtenu par polymérisation de cli-  
 vage d'un lactone, tel que  $\epsilon$ -caprolactone ou analogue. Le diol polyéther peut comprendre, par exemple, un poly-  
 alkylène-éther-glycol tel que le polyéthylène glycol, polypropylène-éther-glycol, polytétratméthylène-éther-  
 10 glycol et un polyéther glycol obtenu par la copolymérisation de ces glycols. Le polyéther-ester glycol peut être, par exemple, un polyester-éther glycol obtenu par la réaction du polyalkylène-éther-glycol avec un acide dicarboxylique aliphatique ou aromatique tel que mention-  
 15 né plus haut, comme composant polyol.

Le diisocyanate organique à utiliser pour la résine polyuréthane thermoplastique peut être, par exemple, un diisocyanate aromatique, ou aliphatique, ou alicyclique, tel que le diisocyanate de tolylène, ou  
 20 de 4,4'-diphénylméthane, ou de paraxylène, ou de 1,6-hexaméthylène ou d'isophorone ou analogues. Ces diisocyanates peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux.

En outre, la courte chaîne triol ayant un poids  
 25 moléculaire inférieur à 500, à utiliser pour manufacturer la résine polyuréthane thermoplastique est représentée par la formule :

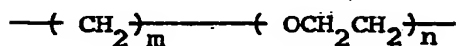


ou par la formule :



Dans ces formules :

- R est un groupe représenté par la formule :

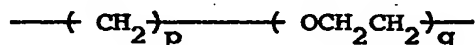


5

dans laquelle  $\underline{m}$  et  $\underline{n}$  sont chacun un nombre de 0 à 6, pourvu que, si l'un de  $\underline{m}$  et  $\underline{n}$  est égal à zéro, l'autre soit un nombre différent de zéro ;

- R' est un groupe représenté par la formule :

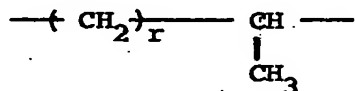
10



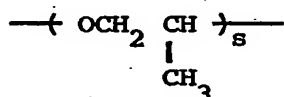
dans laquelle  $\underline{p}$  et  $\underline{q}$  sont chacun un nombre de 0 à 6 pourvu que, si l'un de  $\underline{p}$  et  $\underline{q}$  est égal à zéro, l'autre soit un nombre différent de zéro ;

15

- R'' est un groupe représenté par la formule :



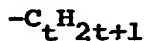
20 dans laquelle  $\underline{r}$  est un nombre compris entre 0 et 3, ou un groupe représenté par la formule :



25

dans laquelle  $\underline{s}$  a la même signification que plus haut ;

- R''' est un groupe représenté par la formule :



30

dans laquelle  $\underline{t}$  est un nombre compris entre 0 et 4.

La chaîne courte triol représentée par la formule (I) peut être composée par exemple des composés suivants : glycérine, oxyde d'éthylène comme adduction de

35 glycérine (ayant un groupe 2-hydroxyéthyle à chaque ex-

trémité des groupes hydroxyle, ou un groupe 2-hydroxy-éthyle à l'une des extrémités et un groupe 2-hydroxy-éthyleoxyéthyle à l'autre extrémité), 2-méthyl-propane-1,2,3 triol ou 4-[bis(2-hydroxyéthyl)] -2-hydroxypentane, 5 ou 3-méthyl-pentane-1,3,5-triol, ou 1,2,6-hexanetriol ou analogues.

En ce qui concerne les triols représentés par la formule (II) ils peuvent être, par exemple, les composés suivants :

10 1-bis (2-hydroxyéthyl)-amino-2-propanol(N-iso-propanol-diéthanol-amine), ou oxyde de propylène adduction de :

diéthanolamine (N-2-(2-hydroxy)propyloxy-propyl-diéthanolamine) ou oxyde d'éthylène adduction de N-iso- 15 propanol-diéthanolamine, ou analogues.

La chaîne courte diol qui peut être utilisée au choix pour la résine polyuréthane thermoplastique, ayant un poids moléculaire de l'ordre de 50 à 500, peut être, par exemple, un glycol aliphatique, tel que éthylène 20 glycol, propylène glycol, 1,4-butylène glycol, 1,6-hexane glycol, néopentyl glycol, ou analogues, ou un glycol aromatique, tel que oxyde d'éthylène, ou oxyde de propylène, adduction de bisphénol A, oxyde d'éthylène adduction d'hydroquinone, ou analogues.

25 Cette courte chaîne diol peut être utilisée seule ou en mélange avec une autre, en accord avec les propriétés désirées pour la résine polyuréthane thermoplastique. L'emploi de la courte chaîne diol peut apporter, dans une mesure importante, les propriétés désirées 30 à la résine polyuréthane lorsqu'elle est utilisée dans les proportions qui ont été indiquées plus haut.

La résine de polyuréthane thermoplastique conforme à l'invention peut être obtenue par la réaction de polyaddition de la longue chaîne diol ayant un poids 35 moléculaire de l'ordre de 500 à 3 000, du diisocyanate



organique, et de la courte chaîne triol ayant un poids moléculaire inférieur à 500 représenté par la formule (I) ou (II) mentionnées plus haut, et, si on le désire, de la courte chaîne diol ayant un poids moléculaire de

5 l'ordre de 50 à :

$$(A) \quad 1/2 \leq b - (a + d)/c < 1$$

$$(B) \quad 1 < b/(a+d) < 3$$

$$(C) \quad d/a \leq 3$$

10 formules dans lesquelles :

a : est un nombre molaire de la longue chaîne diol,

b : est un nombre molaire du diisocyanate organique,

c : est un nombre molaire de la courte chaîne triol, et

d : est un nombre molaire de la courte chaîne diol.

15 Suivant un autre exemple de réalisation de l'invention, le polyester peut être un groupe hydrophyle tel qu'un groupe de sel sulfonique représenté par un groupe  $-SO_3M$  ou analogue (M étant un atome d'hydrogène ou des atomes de métal alcalin pouvant être par exemple des

20 atomes de lithium, sodium ou potassium). Le polyester ayant un groupe de sel sulfonique peut être, par exemple, un acide aliphatique dicarboxylique non saturé tel que anhydride d'acide maléique, fumarique, itaconique, citraconique ou analogue, un acide aliphatique dicarboxylique

25 saturé, tel que acide succinique, adipique, azélaïque, sébacique, dodécanoïque dicarboxylique, ou analogue, un acide aromatique dicarboxylique saturé, tel que acide phtalique, isophtalique, téréphtalique ou analogue, les diols aliphatiques tels que méthylène glycol, éthylène

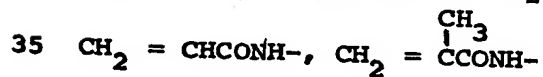
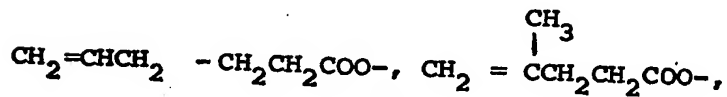
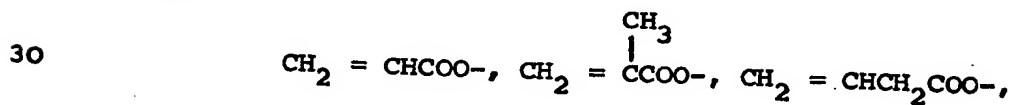
30 glycol, propylène glycol, triméthylène glycol, butylène glycol, pentyle glycol, néopentyle glycol, hexyl glycol ou analogues, les diols aliphatiques tel que diéthylène glycol, dipropylène glycol, triéthylène glycol, ou analogues, les triols tels que glycérine, butane triol,

35 triméthylol propane ou analogues, les tétraols tels que

pentaérythritol, diglycérine ou analogues, les diols alicycliques tels que cyclohexane diol, 1,4-diméthyl-1,4-cyclohexane diol, 1-cyclohexane diol ou analogues, les triols aromatiques tels que catéchol, résorcinol, hydroquinone, 4-chlororésorcinol, méthyl-hydroquinone, phyrrogallol, 1,2,4-benzène triol, phlorogluciol ou analogues, ou les polyols aliphatiques de type à anneau aromatique tels que 1,4-cyclohexane-diméthanol, 3-cyclohexane-1,1-diméthanol, hydroxybenzyl-alcool ou analogues.

En outre, dans un autre exemple de l'invention, le diol polyuréthane peut être un groupe hydrophile tel qu'un groupe de sel sulfonique à représenter par  $-\text{SO}_3\text{M}$  ou analogue (M ayant la même signification que plus haut). Le diol polyuréthane peut être obtenu par la réaction de polyaddition du diisocyanate aromatique, tel que diisocyanate d'hexaméthylène, ou de tétraméthylène ou analogue, ou du diisocyanate aromatique tel que diisocyanate de trilène, ou du diisocyanate 4,4' de diphényl-méthane, avec le polyol mentionné plus haut.

Parmi les polyesters de polyuréthanes contenant des groupes hydrophiles énumérés ci-dessus, on peut utiliser des polyesters ou polyuréthanes de type dit de stabilisation par radiation, qui ont au moins deux doubles liaisons réactives par radiation. Cette double liaison est de préférence un groupe non-carboxylique d'un acide, ou un amide d'acide, un résidu acide, ou un résidu d'amide d'acide ayant une double liaison à son extrémité tel que :



Les polyesters et poluréthanes ayant des poids moléculaires d'environ 200 à 500 000 par groupe hydrophile sont particulièrement préférables.

Dans les polyesters ou polyuréthanes contenant  
5 des groupes de sel sulfonique comme groupes hydrophiles tels que décrits plus haut, les groupes de sel sulfonique sont contenus de préférence dans les molécules dans une proportion d'environ 0,01 à 2,0 m mol/g.

Conformément à l'invention, un liant tel que la  
10 quantité adsorbée dans la poudre magnétique dans une solution à 3 % de méthyl-éthyl-cétone n'est pas inférieure à 1,5 mg par m<sup>2</sup> de surface de la poudre magnétique, est contenu dans une proportion égale à au moins 20 % en poids du contenu total en liant.

15 Même si l'on utilise un liant ayant une adsorption de 1,5 mg/m<sup>2</sup> ou davantage, les caractéristiques de silence ou de bruit dues au mouvement de glissement ont tendance à être provoquées si la concentration volumétrique du pigment dans la couche de revêtement magnétique  
20 est réglée pour ne pas dépasser 60 % comme dans l'art antérieur. Cela doit être attribué au fait que, si la concentration en pigment est à un niveau bas, les particules individuelles de poudre magnétique sont complètement enrobées par le liant pour affaiblir la tension à la  
25 surface de la couche de revêtement magnétique, et des vibrations ont tendance à être produites lors du contact avec la tête magnétique, en raison de l'importance des composants de liant à la surface de la couche de revêtement magnétique. Si un liant a un coefficient d'absorption de pas plus de 1,5 mg/m<sup>2</sup> et une concentration en  
30 pigment élevée due à un rapport P/B élevé, les caractéristiques de transduction électro-magnétique du ruban d'enregistrement magnétique résultant sont effectivement améliorées. Cependant, un tel ruban d'enregistrement magnétique présente des inconvénients physiques, tels par  
35

exemple qu'une augmentation de la fraction de poudre arrachée par frottement et une diminution de la résistance au pelage.

- Un autre liant peut également être ajouté en
- 5 quantité prédéterminée au liant décrit ci-dessus. Le liant à utiliser avec les poudres magnétiques ou magnétisables en accord avec la présente invention peut être n'importe quel liant à base de résine synthétique, par exemple
- 10 copolymère de chlorure et d'acétate de polyvinyle, copolymère de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et d'alcool vinylique, copolymère de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et d'acide maléique, copolymère de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène, copolymère de chlorure de vinyle et d'acrylonitrile, copoly-
- 15 mère d'acide acrylique et d'ester-acrylonitrile, copolymère d'ester d'acide acrylique et de chlorure de vinylidène, copolymère d'ester d'acide méthacrylique et de chlorure de vinylidène, copolymère d'ester d'acide méthacrylique et de styrène, ainsi que résine polyuréthane
- 20 thermoplastique autre que celles décrites plus haut, résine phénoxyde, fluorure de polyvinyle, copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, copolymère de butadiène et d'acrylonitrile, copolymère d'acrylonitrile, de butadiène et d'acide acrylique, copolymère
- 25 d'acrylonitrile, de butadiène et d'acide méthacrylique, butyral de polyvinyle, dérivés de la cellulose, copolymère styrène-butadiène, résine polyester n'ayant pas les groupes hydrophiles décrits plus haut, résine phénolique, résine époxyde, résine polyuréthane thermostabilisable, résine urée, résine mélamine, résine alkyde,
- 30 formaldéhyde-urée ou mélanges de ces résines. On peut utiliser comme liant un composé possédant deux ou plusieurs doubles liaisons acryliques dans une molécule, et un poids moléculaire d'un ordre supérieur à 400.
- 35 Des poudres ou particules magnétiques ou magné-

- 5    tisables à employer dans une couche magnétique d'un support d'enregistrement magnétique conforme à la présente invention peuvent être des produits connus, tels que, par exemple, gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, un mélange de gamma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, gamma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé au cobalt ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CrO<sub>2</sub>, ferrite de baryum, composé Berthollidique ou particules d'alliage ferro-magnétique telles que Fe-CO, CO-Ni, Fe-CO-Ni, Fe-CO-B, De-CO-Cr-B, Mn-Bi, Mn-Al ou Fe-Co-V, nitrure de fer ou analogues.
- 10    Un matériau de renforcement apte à être utilisé dans la couche magnétique du support d'enregistrement conforme à l'invention peut être, par exemple, l'oxyde d'aluminium, de chrome ou de silicone ou des mélanges de ces corps. Le support conforme à l'invention peut également
- 15    contenir un lubrifiant tel que huile de squalène, un agent antistatique tel que du noir de carbone et un agent dispersant tel que la lécithine. Les composants de la couche de revêtement magnétique sont dissous dans un solvant organique pour préparer une peinture magnétique à
- 20    appliquer sur le substrat. Un solvant organique peut être utilisé avec les particules ou poudres magnétiques ou magnétisables et le liant peut être constitué par exemple par des cétones, telles que l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, méthyl-isobutyl-cétone, cyclo-hexanone ou analogue ; des alcools tels que méthanol, éthanol, propanol,
- 25    butanol ou analogues, des esters, tels que acétate de méthyle, d'éthyle, ou de butyle, lactate d'éthyle diacétate-glycol, monoéthyl-éther ou analogue, glycol-éthers tels que diméthyl-éther-éthylène-glycol, monoéthyl-éther-éthylène glycol, dioxane ou analogue, hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène, xylène ou analogues, hydrocarbures aliphatiques tels que hexane, heptane ou analogues, nitropropane en mélange ou mélangés avec
- 30    d'autres solvants organiques appropriés.
- 35    Le substrat non magnétique à utiliser en accord

avec l'invention peut être par exemple, des polyesters, tels que téréphtalate de polyéthylène ou analogue ; des polyoléfinés tels que polypropylène ou analogue ; des dérivés de la cellulose, tels que triacétate ou diacétate de cellulose ; des polymères tels que polycarbonates, chlorure de polyvinyle, polyimide, polyamide, acide polyhydrique ou analogues ; des métaux, tels que aluminium, cuivre ou analogues ; des papiers ; ou tout autre matériau approprié.

10 Le liant qui satisfait aux conditions exposées plus haut et qui possède une adsorption d'environ 1,5 mg par m<sup>2</sup> ou davantage peut être utilisé dans l'invention. Il en résulte que l'épaisseur et résistance de la couche magnétique sont accrues et la durabilité du support est  
15 nettement augmentée.

La description ci-après se rapporte à des exemples de l'invention.

Exemple 1 :

Une résine polyuréthane a été préparée de la  
20 manière suivante pour servir de liant pour un ruban d'enregistrement magnétique. Un récipient de réaction de 5 000 ml équipé avec un agitateur, un thermomètre et un condenseur, a été chargé avec 1000 grammes (0,5 mole) d'adipate d'éthylène ayant un poids moléculaire de 2000  
25 et avec 217,5 grammes (1,25 mole) de diisocyanate de tolylène ("T-80" du commerce). Le mélange est maintenu en réaction à 80-90°C pendant 3 heures. A ce mélange, ont été ajoutés 1200 grammes de méthyl-éthyl-cétone, 900 grammes de toluène, 71,4 grammes (0,78 mole) de glycérine et 0,1 gramme de dilaurate de dibutyltine, et la  
30 prolongation de la chaîne a été effectuée entre 60 et 70°C. A ce mélange de réaction ont été ajoutés 290 grammes de méthyl-éthyl-cétone pour donner une solution de résine polyuréthane ayant 35 % de contenu solide,  
35 une viscosité de 17,600 cp à 25°C et une valeur OH de

0,06 m.mol par gramme.

La résine de polyuréthane obtenue avait un pouvoir d'adsorption de 2,0 mg par m<sup>2</sup> à une surface d'oxyde de fer, dans une solution à 3 % en poids de méthyl-éthyl-  
5 cétone à 25°C.

A partir de ce produit, a été préparée une peinture magnétique ayant la composition suivante :

<u>Composition</u>		<u>Parties en poids</u>
10	- Gamma Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé au cobalt (surface spécifique 27 m <sup>2</sup> /g ; densité 5,0 ; $\sigma$ 0,75 emu/g ; Hc 6500e)	100
	- Résine de polyuréthane (contenu solide 100 % ; poids 15 spécifique = 1,20)	12,5
	- Stéarate de butyle	1
	- Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
	- Huile d'olive	1
20	- Composé méthyl-éthylcétone-méthyl- isobutyl-cétone-toluène (proportion 1/1/1)	170

Le mélange de composition ci-dessus a été broyé dans un broyeur à boulets pendant 48 heures et a été filtré sur un filtre à mailles de 1 micron. Après addition  
25 de 2 parties en poids de "Dismodule L" du commerce comme agent de stabilisation et agitation du mélange, la peinture magnétique obtenue a été déposée, en une couche d'une épaisseur de 5,5 microns, sur un film de polyester ayant une épaisseur de 16 microns. Après avoir été sou-  
30 mis à un calandrage, le film a été coupé en moitiés pour donner un ruban d'enregistrement magnétique. Ce ruban présentait une concentration volumétrique en pigment de 66 %.

Diverses caractéristiques de ce ruban d'enregist-  
35 trement magnétique sont indiquées dans le tableau I ci-après :

TABLEAU I

	Liant (parties en poids)	Concentration en volume de pigment (%) (rapport P/B)	Caractéristiques					
			Rs (%)	Sortie (db)	Main- tien (min)	Quantité de poudre arrachée (*)	Résistance au pelage (g)	Bruit de glisse- ment (db)
Exemple 1	12.5	67 (8)	82	+2	1000	-1.0	30	2.5
Exemple 2	10	71 (10)	81	+2	1200	-1.5	30	2.0
Exemple 3	16.6	60 (6)	82	+1.5	200	-0.5	35	4.0
Exemple 4	12.5	67 (8)	81	+1.5	800	-1.5	50	2.0
Exemple 1 comparatif	20	55 (5)	83	+1.0	60	-0.5	40	6
Exemple 2 comparatif	25	50 (4)	83	+0.5	20~30	-0.5	40	8
Exemple 3 comparatif	6.25	80 (16)	76	-1.0	30	-5.0	20	8
Exemple 4 comparatif	12.5	67 (8)	65	0	30	-5.0	80	~4

\*) La quantité de poudre arrachée a été mesurée avec un ruban adhésif sensible à la pression et a été estimée par coefficient de démerite.



Exemples 2 et 3 :

Les opérations de l'exemple 1 ont été reproduites, à l'exception que la résine de polyuréthane a été utilisée dans une proportion de 10 à 16,6 parties en poids. On a obtenu ainsi des rubans d'enregistrement magnétique dans lesquels la concentration en volume de pigment restait dans la marge prévue par l'invention. Diverses propriétés de ces rubans sont également indiquées dans le tableau I.

10 Exemple 4 :

Les opérations de l'exemple 1 ont été reproduites pour préparer un ruban d'enregistrement magnétique, à l'exception que le liant consistant en 50 % en poids de résine de polyuréthane, comme décrit plus haut, et 50 % en poids de la résine polyuréthane du commerce ("N-2304" fabriquée et vendue par Nippon Polyuréthane Kogyo K.K) a été ajoutée en une proportion de 12,5 % en poids.

Exemples comparatifs 1 à 3 :

20 Les procédures de l'exemple 1 ont été suivies pour préparer des rubans d'enregistrement magnétique, à l'exception que le liant a été utilisé dans des proportions respectives de 20, 25 et 6,25 parties en poids. Les rubans d'enregistrement magnétique qui en ont résulté  
25 avaient les concentrations en volume de pigment indiquées au tableau I qui tombaient en dehors de la marge définie par l'invention.

Exemple comparatif 4 :

Une résine de polyuréthane connue, ayant un  
30 pouvoir d'adsorption de  $1 \text{ mg/m}^2$  ("N-2304") fabriquée par Nippon Polyuréthane Kogyo K.K) a été mélangée avec un copolymère de chlorure de vinyle et acétate de vinyle dans un rapport 1/1 pour augmenter la concentration en pigment. Les procédures de l'exemple 1 ont été appliquées  
35 pour préparer un ruban d'enregistrement magnétique en

utilisant cette peinture magnétique.

Les caractéristiques des rubans d'enregistrement obtenus dans les exemples comparatifs ci-dessus ont été mesurées et reportées dans le tableau I.

5 Exemple 5 :

Des rubans ont été préparés en suivant les procédures de l'exemple 1 en faisant varier la quantité de liant. Les rubans magnétiques obtenus présentaient tous une concentration en volume de pigment de 67 %. Les valeurs de Rs de ces rubans sont reportées dans le tableau II dans lequel les chiffres sont les valeurs en % en poids de la résine polyuréthane thermoplastique de l'exemple 4.

TABLEAU II

15	Quantité %	10	20	30	60	70	100
20	Rs %	70	75	78	82	82	82

Procédé de mesure du test d'adsorption :

Les quantités de liant adsorbées dans ces essais ont été mesurées de la manière décrite ci-après :

25 50 grammes de chacune des solutions de liant de diverses concentrations ont été préparés dans des flacons en polyéthylène ayant une capacité de 100 cm<sup>3</sup>. Après versage du mélange d'une composition déterminée dans le flacon, on a introduit dans celui-ci une bille d'acier de 6 millimètres de diamètre et d'un poids de 100 grammes, et on a agité pendant 8 heures pour la dissolution. On a ajouté alors 15 grammes de poudre magnétique et le mélange a été agité pendant 24 heures. La solution à laquelle la poudre magnétique avait été ajoutée a été laissée au repos pendant 16 heures et a été

alors centrifugée pendant 30 minutes. La concentration du liquide surnageant a été mesurée par pesée à sec. La quantité adsorbée a été déterminée d'après la différence de concentration entre le liquide surnageant et la solution avant l'addition de la poudre magnétique.

La figure 1 montre la quantité adsorbée en fonction de la concentration en liant. Chaque liant était dissous dans un solvant (méthyl-éthyl-cétone) dans une concentration prédéterminée et a été mesuré pour sa quantité adsorbée en utilisant gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant une surface spécifique de 22,9 m<sup>2</sup>/g. En se référant à la figure 1, la courbe A représente le cas d'une résine de polyuréthane thermoplastique ayant un nombre moléculaire moyen de 50 000, un poids moléculaire moyen de 90 000 et une valeur OH de 0,76 mmol/g et une teneur en groupe amine tertiaire de 0,76 mmol/g. Cette résine a été préparée à partir de 0,50 mole d'hexane adipate ayant un poids moléculaire de 2500, 1,45 moles de diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, et de 1,18 moles de N-isopropanol-diéthanolamine.

La courbe B représente le cas de l'exemple 2. Les courbes C et D représentent les cas de résines de polyuréthane connues ("N-2304") et ("N-2023", fabriquées et vendues par Nippon Polyuréthane Kogyo K.K).

La figure 2 montre la durabilité (temps de conservation) des résines polyuréthane thermoplastiques (quantité adsorbée : 20 mg/m<sup>2</sup>) de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 4 en fonction de la concentration en volume de pigment. La courbe E de cette figure correspond à l'exemple 1 tandis que la courbe F correspond à l'exemple comparatif 4.

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Support pour enregistrement magnétique comprenant un substrat non magnétique sur lequel est formée une couche magnétique composée principalement d'une poudre magnétique et d'un liant, support caractérisé en ce que le liant contient un composant ayant un pouvoir d'adsorption sur une surface de ladite poudre magnétique supérieur à 1,5 milligramme par mètre carré de surface spécifique de la poudre, mesuré en solution à 3 % en poids dans un solvant méthyl-éthyl-cétone, et la couche magnétique ayant une concentration volumétrique en pigment de la poudre comprise entre 60 et 75 %.

2°) Support d'enregistrement magnétique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant liant est dans une proportion supérieure à 20 % en poids de la quantité totale du liant.

3°) Support suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant liant est une résine polyuréthane seule ou possédant un groupe lipophile dans sa molécule.

4°) Support suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le groupe lipophile est un groupe sulfonique ou un groupe de sel sulfonique.

5°) Support suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le groupe lipophile est contenu dans la résine dans une proportion de 0,01 à 2,0 m.mol par gramme.

6°) Support suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant liant est une résine polyuréthane ayant plus de deux groupes hydroxy dans une molécule.

2509504

FIG. 1

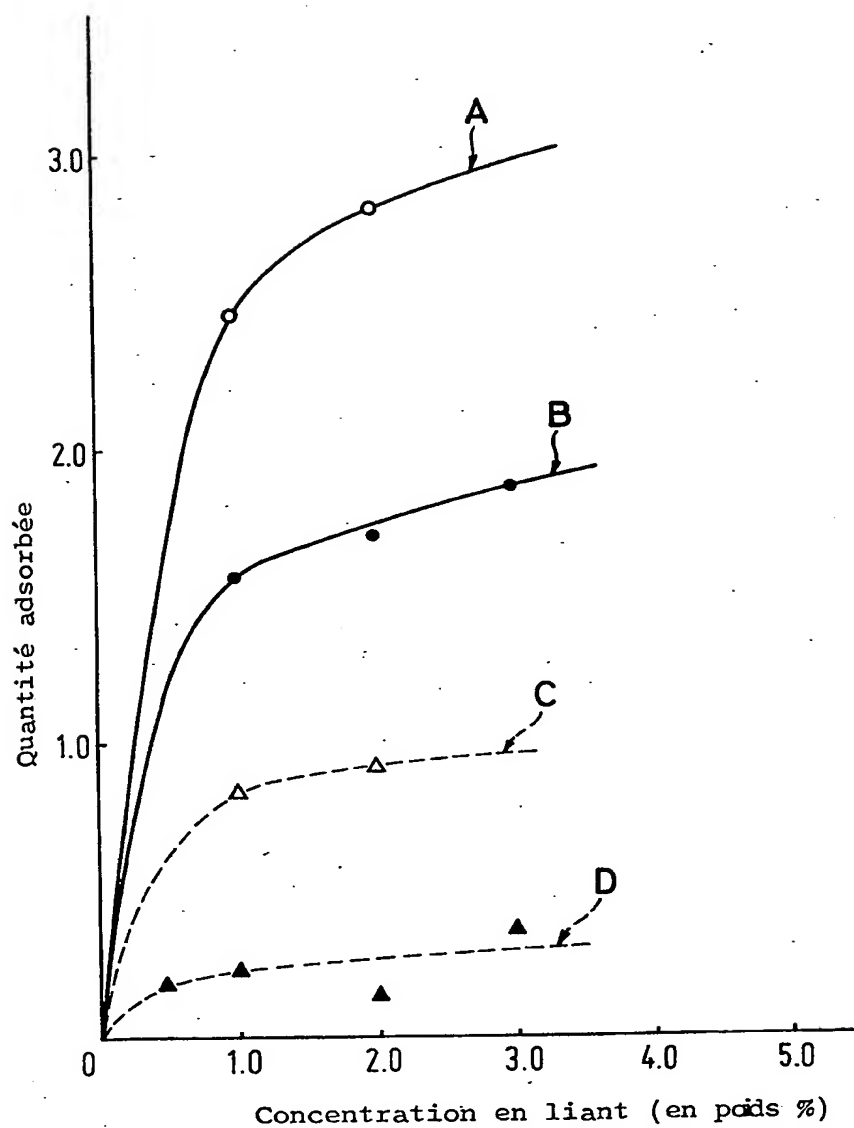


FIG. 2

